

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-338097

(43)公開日 平成5年(1993)12月21日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
B 32 B 27/20	Z	6122-4F		
1/08	Z	7016-4F		
7/02		9267-4F		
17/04	Z			
27/12		7258-4F		

審査請求 未請求 請求項の数2(全5頁)

(21)出願番号 特願平4-149252

(22)出願日 平成4年(1992)6月9日

(71)出願人 000002118

住友金属工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72)発明者 谷口 邦利

大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友金属工業株式会社内

(72)発明者 大平 正人

大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友金属工業株式会社内

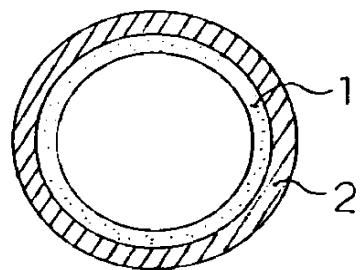
(74)代理人 弁理士 広瀬 章一

(54)【発明の名称】 耐摩耗性F R P管

(57)【要約】

【構成】 F R Pからなる強化層2の内側に、最内層としてアルミナまたは高硬度金属炭化物(例、タンガスチンカーバイド、チタンカーバイド、クロムカーバイド、シリコンカーバイド、およびボロンカーバイド)の少なくとも1種の平均粒径30μm以上の粒子を5~30 vol%含む耐摩耗層1が形成されている、複層纖維強化プラスチック管。

【効果】 耐摩耗性が著しく向上し、固体粒子を含む流体の輸送に最適。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 最内層が、アルミナまたは高硬度金属炭化物を主成分とする平均粒径30μm以上の粒子の1種もしくは2種以上を樹脂合計量に基いて5～30vol%含む樹脂組成物から形成された樹脂層であることを特徴とする、複層纖維強化プラスチック管。

【請求項2】 上記粒子がシランカップリング剤またはチタンカップリング剤で表面処理されていることを特徴とする、請求項1記載の複層纖維強化プラスチック管。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、耐摩耗性に優れ、砂等の固体物を含む流体を輸送する配管に好適な纖維強化プラスチック管（以下、FRP管と略記する）に関する。より詳しくは、最内層にセラミック粒子を含有させた、耐摩耗性の複層FRP管に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 FRP管は、軽量、耐食性と強度特性に優れるといった特徴を生かし、配管材として広く利用されている。配管材として適用される分野としては、化学プラント等での薬品配管（酸、アルカリ等の配管）、あるいは淡水化プラントでの海水配管、温泉等のケーシングパイプ、引湯管等が挙げられる。

【0003】 しかしながら、砂などの固体物を含む流体を輸送する配管、例えば、排水管、スラリー輸送管等においては、摩耗が問題となるため、摩耗に弱いFRP管は適用が難しいといった問題点を有していた。このような用途に対しては、一般に鋼管、特に内面に天然ゴム、ポリウレタンゴムなどの軟質エラストマーをライニングしたライニング鋼管が使用されているが、重量が重く作業性が悪い、さらにはライニングの剥離などの問題もあり、必ずしも満足できるものではなかった。

【0004】 一般に、プラスチックの耐摩耗性を向上させる方法として、硬度の高い無機フィラーを充填することは周知である。しかし、固体物を含む流体を輸送するFRP配管においては、配管の内面の摩耗メカニズムとして、固体物が表面に衝突し、表面が切削されて摩耗することが考えられ、このような場合には、単純にフィラーを添加しても、添加粒子ごと切削されてしまうことがあり、十分に効果があるとは言えなかった。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、砂などの固体物を含む流体を輸送する配管に適した優れた耐摩耗性を備え、しかも本来の軽量性、強度特性、耐食性といった特長を損なわないFRP管を提供することを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 ここに、本発明は、最内層が、アルミナまたは高硬度金属炭化物を主成分とする平均粒径30μm以上の粒子の1種もしくは2種以上を樹

脂合計量に基いて5～30vol%含む樹脂組成物から形成された樹脂層であることを特徴とする、複層FRP管を要旨とする。

## 【0007】

【作用】 本発明によるFRP管は、図1に示すように、内面側に耐摩耗層1、外面側に纖維強化樹脂層（強化層）2を有する。図示例は、耐摩耗層1と強化層2のみからなる2層構造の複層FRP管の例であるが、3層以上からなる複層FRP管とすることもできる。その場合

10 には、最内層は必ず耐摩耗層1からなるが、その外側の2以上の樹脂層については、その少なくとも1層が纖維強化樹脂層であれば、特に限定されない。即ち、本発明の複層FRP管は、最内層が上記樹脂層である限り、その他の層は特に制限されず、任意の層構成のFRP管とすることができる。

【0008】 耐摩耗層1は、アルミナおよび高硬度金属炭化物（例、タンクステンカーバイド、チタンカーバイド、クロムカーバイド、シリコンカーバイド、ボロンカーバイドなど）から選ばれた少なくとも1種を主成分とする1種もしくは2種以上の粒子（以下、添加粒子という）を含む。これらの添加粒子は、いずれも高い硬度（モース硬度9前後）を有しており、切削摩耗に対して抵抗となる。この場合、粒径が小さすぎると十分な効果を発揮せず、平均粒径で30μm以上の粒径が必要なことが判明した。

【0009】 添加粒子の平均粒径が30μmより小さいと、図2に示すように、衝突粒子3による切削に対して添加粒子5が十分な抵抗とならず、添加粒子ごと表面層の一部が削られて欠損し易い。これに対し、添加粒子の20 平均粒径が30μm以上となると、図3に示すように、添加粒子7が衝突粒子3による欠損に対する抵抗として作用し、表面層の欠損が防止されるものと推定される。添加粒子の平均粒径の上限は特にないが、耐摩耗層の厚みを考えると、一般に0.5mm以下とすることが好ましい。

【0010】 添加粒子の配合量は、樹脂合計量に対する体積比率で5～30%とする。例えば、エポキシ樹脂の場合、樹脂合計量とはエポキシ樹脂と硬化剤の合計量である。添加粒子の配合量が5vol%未満では、表面に出現する添加粒子が不足するため、耐摩耗性の向上がほとんど得られない。一方、添加粒子の配合量が30vol%を超えると、樹脂による粒子の固着・含浸が不十分となって、添加粒子が剥離し易くなるため、耐摩耗性はかえって低下する。

【0011】 添加粒子は、アルミナまたは上記金属炭化物の1種以上ののみからなるものでもよく、或いは、これらの物質の少なくとも1種を主成分とするセラミックスまたはサーメットを粉碎した粒子からなるものでもよい。

【0012】 好適態様にあっては、添加粒子を、樹脂中に配合する前にシランカップリング剤またはチタンカッ

プリング剤で表面処理しておく。それにより、樹脂との密着性が向上し、添加粒子の欠損が少なくなるので、耐摩耗性は一層向上する。適当なカップリング剤の例を次に示すが、これに限られるものではない。

【0013】シランカップリング剤： $\gamma$ -クロロプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリス（ $\beta$ -メトキシエトキシ）シラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\beta$ -（3,4-エポキシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- $\beta$ -（アミノエチル）- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -ウレアドプロピルトリエトキシシラン、N- $\beta$ -（アミノエチル）- $\beta$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン。

【0014】チタンカップリング剤：イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリドデシルベンゼンスルホニルチタネート、イソプロピルトリス（ジオクチルパイルホスフェート）チタネート、テトライソプロピルビス（ジオクチルホスファイト）チタネート、テトラオクチルビス（ジトリデシルホスファイト）チタネート、テトラ（2,2-ジアリルオキシメチル-1-ブチル）ビス（ジ-トリデシル）ホスファイトチタネート、ビス（ジオクチルパイルホスフェート）オキシアセテートチタネート、トリス（ジオクチルパイルホスフェート）エチレンチタネート。

【0015】耐摩耗層のマトリックスを構成する樹脂は、FRP管の製造に一般に使用されている任意の種類の熱硬化性樹脂でよく、例えば、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂などが適当である。外側の強化層の形成に用いる樹脂と同一ないし同種の樹脂とすることが、両層の馴染みの点からは好ましいが、必ずしもそうする必要はない。

【0016】耐摩耗層は、実質的に添加粒子および樹脂のみからなる層でもよいが、耐摩耗層にも強化用纖維を含有させる方が、強度が改善されることから好ましい。この時の強化用纖維は、短纖維（例、ガラスマット、チップドガラスストランド）が好ましく、長纖維は添加粒子の耐摩耗層への分散を妨げるので好ましくない。短纖維としては、ガラス纖維に限らず、炭素纖維、セラミック纖維、金属纖維などを用いることもできる。

【0017】本発明の複層FRP管は、従来より公知の複層FRP管の任意の成形方法を利用して製造することができる。例えば、図1に示す2層FRP管の場合は、次に述べるように、まず耐摩耗層1を、次いで外側の強化層2を成形することにより製造できる。

【0018】耐摩耗層の成形は、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂などの適当な液状熱硬化性樹脂（必要に応じて硬化剤、触媒、促進剤な

どを混合したもの）に、添加粒子を所定量混合・攪拌して均一に分散させた粒子含有樹脂液（樹脂組成物）を用いて行うことができる。この粒子含有樹脂液を、ガラスマットなどに含浸させながら、管形成用のマンドレル（芯金）の回りに巻付ける。その後、常温あるいは加熱しながら、樹脂を硬化させる。耐摩耗層の厚みは、使用条件によっても異なるが、通常は1～3mm程度で十分である。

【0019】耐摩耗層が纖維を含有しない場合には、比較的高粘度に粘度調整した粒子含有樹脂液をマンドレルに直接塗布し、マンドレルを回転させながら熱か光で樹脂を硬化させることにより、耐摩耗層を形成することができる。

【0020】次いで、その外側に強化層2を形成する。成形方法としては、長纖維（モノフィラメント、ロービング、テープ、ヤーンなど）を用いるフィラメントワインディング（FW）法、クロスやマット等に樹脂を含浸させて巻付ける積層法など、従来より公知の各種のFRP管の成形方法を採用できる。強化層の樹脂は、前述したように、耐摩耗層の樹脂と同種または異種のいずれでもよい。強化層の纖維の材質も、通常はガラスであるが、特に制限されない。強化層の厚みは、管サイズによって大幅に異なるが、一般には小径サイズ（管径100mm以下）で3～5mm、中径サイズ（管径100～300mm）で5～15mm程度である。

【0021】成形後、一般には加熱硬化させて樹脂を固めるが、樹脂系によっては常温で硬化する場合もある。硬化後、マンドレルを引抜くと、本発明の複層FRP管が得られる。所望により、意匠性の付与或いは耐候性の改善のために、最外層として適当な樹脂保護層を設けてもよい。

#### 【0022】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に例示するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。なお、実施例中の部は、特に指定しない限り重量部である。

#### 【0023】実施例1

ビスフェノール型エポキシ樹脂（ダウケミカル製D.E.R 331J）100部に酸無水物硬化剤（日立化成製HN-2200）を40部添加した樹脂混合物に、平均粒径150μmのアルミニナ粒子（昭和電工製RモランダムW RW-92）を樹脂混合物に基づいて10vol%の量で添加し、ミキサーで攪拌して粒子を均一に分散させた粒子含有樹脂液を調製した。一方、径100mmのマンドレルの回りにガラスマット（旭ファイバーガラス製SM 3600C、30g/m<sup>2</sup>）を2回巻付けておき、マンドレルを回転させながらガラスマット上に上記の粒子含有樹脂液を含浸させ、2mm厚みに成形した。その後、120℃の加熱炉中で1時間加熱して、エポキシ樹脂を硬化させ、内面側の耐摩耗層を形成した。

【0024】耐摩耗層の冷却後、上と同じエポキシ樹脂および硬化剤の樹脂混合物とガラスロービング（旭ファイバーグラス製グラスロンR-1150）とを用いて、耐摩耗層の周囲にFW法（管軸に対して±55°巻き）により強化層を3.5mm厚みに成形した。その後、130℃の加熱炉中で4時間加熱して樹脂を硬化させ、冷却後、マンドレルを引抜き、内面が耐摩耗層、外面が強化層の2層FRP管を得た。

#### 【0025】実施例2

耐摩耗層の成形に使用するアルミナ粒子を、予めシランカップリング剤〔ビニルトリス（β-メトキシエトキシ）シラン〕で表面処理した点を除いて、実施例1と同様の方法により2層FRP管を成形した。

#### 【0026】実施例3

エポキシ樹脂混合物の代わりに、ビニルエステル樹脂（昭和高分子製リポキシR802）100部に、触媒としてナフテン酸コバルト0.5部、促進剤としてメチルエチルケトンパーオキサイド1部を加えた樹脂混合物を使用して耐摩耗層および強化層を成形した点を除いて、実施例1と同様の方法により2層FRP管を成形した。

#### 【0027】実施例4～5

アルミナ粒子の代わりに下記粒子を樹脂混合物に対して10vol%の量で添加した点を除いて、実施例1と同様の方法により2層FRP管を成形した。

実施例4—平均粒径150μmのシリコンカーバイド（昭和電工製RデンシックRC-31）

実施例5—平均粒径90μmのタングステンカーバイド\*

\*（高純度化学研究所製）：

#### 比較例1

耐摩耗層の成形をアルミナ粒子を添加せずに実施例1と同様に2層FRP管を成形した。

#### 【0028】比較例2

耐摩耗層の成形時にアルミナ粒子を3vol%の量で添加した点を除いて実施例1と同様に2層FRP管を成形した。

#### 【0029】比較例3

10 耐摩耗層の成形時にアルミナ粒子を35vol%の量で添加した点を除いて実施例1と同様に2層FRP管を成形した。

#### 【0030】比較例4

耐摩耗層の成形時に平均粒径が6.5μmのアルミナ粒子（昭和電工製A-42-6）を10vol%の量で添加した点を除いて実施例1と同様に2層FRP管を成形した。

【0031】以上の実施例および比較例で得られたFRP管の耐摩耗性を調べるため、各FRP管から幅30mm、長さ50mmの試験片を切り出し、ASTM 968に規定される落砂摩耗試験装置（図4に示す）を用いて耐摩耗試験を行った。落砂粒子としては金剛砂（主成分アルミナ）16号（24～12メッシュ=粒径0.7～1.4mm）を使用し、1mil（=25.4μm）摩耗させるのに必要な砂の体積（リットル）で耐摩耗性を評価した。試験結果を表1にまとめて示す。

#### 【0032】

#### 【表1】

	耐摩耗層と強化層の樹脂種	添加粒子の種類	添加粒子平均粒径(μm)	カップリング剤での粒子表面処理	添加粒子配合量(vol%)	耐摩耗試験結果(ℓ/mil)
実施例1	エポキシ	アルミナ	150	無	10	180.5
実施例2	“	アルミナ	150	有	10	220.1
実施例3	ビニルエステル	アルミナ	150	無	10	170.3
実施例4	エポキシ	シリコンカーバイド	150	“	10	150.3
実施例5	“	タングステンカーバイド	90	“	10	188.4
比較例1	“	アルミナ	150	“	0*	35.7
比較例2	“	アルミナ	150	“	3*	40.6
比較例3	“	アルミナ	150	“	35*	62.0
比較例4	“	アルミナ	6.5*	“	10	68.4

\* 本発明の範囲外

発明によりF R P管の最内層に平均粒径30 $\mu$ m以上の高硬度粒子を5~30 vol%含有させた複層F R P管は、最内層に粒子を含有させない通常のF R P管（比較例1）に比べて、耐摩耗性が最低でも4倍、多くは5倍以上に向上し、固体粒子を含む流体の輸送にも十分に適用することができる耐摩耗性を備えていた。添加粒子を耐摩耗層に配合しても、粒子の粒径や配合量が本発明の範囲外であると、比較例2~4に示すように、耐摩耗性の向上は高々2倍程度で、本発明に比べて著しく低かった。このように、添加粒子の粒径や配合量が、本発明の効果の達成にとって重要な影響を及ぼすことがわかった。

【0034】本発明のF R P管は、上記のように耐摩耗性が極めて高いので、固体粒子を含む流体の輸送に適しており、このような摩耗の激しい輸送管に対しても、従来のライニング钢管に代えてF R P管を適用することが可能となる。従って、本発明は、ライニング钢管の使用

に伴う作業性の悪さやライニングの剥離といった問題を解消でき、F R P管の利用分野の拡大に寄与する技術である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のF R P管の1例の断面構造を示す模式図である。

【図2】添加粒子が小さすぎる場合の粒子衝突の状況を示す説明図である。

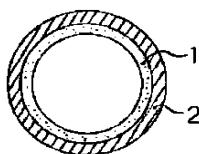
【図3】添加粒子が十分に大きい場合の粒子衝突の状況を示す説明図である。

【図4】実施例で用いた耐摩耗試験装置の説明図である。

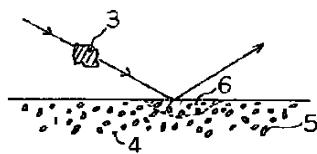
【符号の説明】

1 : 耐摩耗層	2 : 強化層
3 : 衝突粒子	4 : 耐摩耗層樹脂
5, 7 : 添加粒子	6 : 欠損部

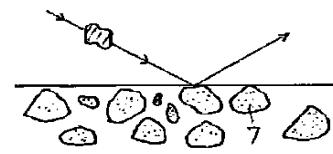
【図1】



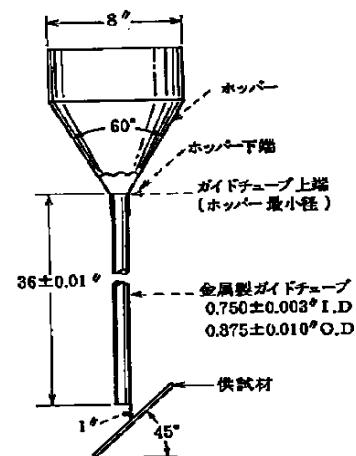
【図2】



【図3】



【図4】



**PAT-NO:** JP405338097A  
**DOCUMENT-IDENTIFIER:** JP 05338097 A  
**TITLE:** ABRASION-RESISTANT FRP PIPE  
**PUBN-DATE:** December 21, 1993

**INVENTOR-INFORMATION:**

<b>NAME</b>	<b>COUNTRY</b>
TANIGUCHI, KUNITOSHI	
OHIRA, MASATO	

**ASSIGNEE-INFORMATION:**

<b>NAME</b>	<b>COUNTRY</b>
SUMITOMO METAL IND LTD	N/A

**APPL-NO:** JP04149252

**APPL-DATE:** June 9, 1992

**INT-CL (IPC):** B32B027/20 , B32B001/08 ,  
B32B007/02 , B32B017/04 ,  
B32B027/12

**US-CL-CURRENT:** 428/36.2

**ABSTRACT:**

**PURPOSE:** To obtain an FRP pipe suitable for pipe arrangements for transporting a fluid containing solid matters such as sand and excellent in resistance to abrasion by a method wherein at least the innermost layer of said pipe

is formed of a resin layer comprising a resin composition mainly composed of alumina or a highly hard metallic carbide.

CONSTITUTION: In a fiber-reinforced plastic (FRP) pipe 2 having a plurality of layers, at least the innermost layer is formed of a resin layer 1 comprising a specific resin composition which is prepared by containing, on the basis of the total amount of resin, 5 to 30vol% of at least one kind of particles mainly composed of alumina or a highly hard metallic carbide and having a mean particle diameter of  $30\mu\text{m}$  or larger. Further, the particles are subjected to surface treatment with a silane coupling agent or a titanium coupling agent. Thus, it is possible to obtain the FRP pipe 2 which is excellent in abrasion resistance suitable for pipe arrangements for transporting a fluid containing solid matters such as sand and which causes no detriment to such intrinsic characteristics as light weight, strength and corrosion resistance.

COPYRIGHT: (C)1993, JPO&Japio